

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-132954  
 (43)Date of publication of application : 20.06.1986

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

(21)Application number : 59-254870  
 (22)Date of filing : 30.11.1984

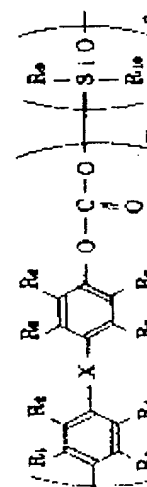
(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
 (72)Inventor : SUGIMOTO YASUSHI  
 TACHIKI SHIGEO

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve fatigue due to light and stability in a continuous operation by incorporating a specific siloxane - bisphenol carbonate block polymer to the titled body as a binding agent for forming a charge generating layer and/or a charge transferring layer.

CONSTITUTION: The above described block polymer shown by the formula wherein R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8 are each a hydrogen atom, a halogen atom, an lower alkyl group, X is -O-, -CO-, -S-, -SO2- binding group and an alkylene group, R9 and R10 are each a lower alkyl group, (m)/(m+n) is 0.2W0.8, is used as the prescribed binder. A bisphenol which is a starting material of the polycarbonate portion shown by the formula is for example, 4,4'-dihydroxy- diphenyl-1,2-ethane, 4,4'-dihydroxydiphenyl carbonyl.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-132954

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月20日

G 03 G 5/05

1 0 1

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭59-254870

⑰ 出 願 昭59(1984)11月30日

⑱ 発 明 者 杉 本 靖 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑲ 発 明 者 立 木 繁 雄 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

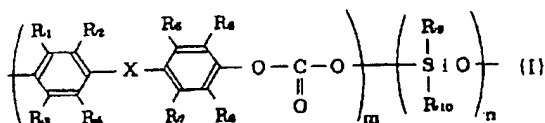
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

1. 導電層、電荷を発生する有機顔料を含有する電荷発生層、電荷保持・輸送の機能を有する電荷輸送層を有する電子写真感光体において、電荷発生層及び/又は電荷輸送層が結合剤として、一般式(I)



(ただし、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 及び $R_8$ は、水素、ハロゲン又は低級アルキル基を示し、これらは同一でも異なつていてもよく、 $X$ は結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基又はシクロアルキレン基を示し、 $R_9$ 及び $R_{10}$ は低級アルキル基を示し、これらは同一でも異なつていてもよく、 $m/(m+n)$ が0.2～

0.8である)で表わされるシロキサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体を含有してなる電子写真感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電荷発生層と電荷輸送層を有する、光疲労及び連続使用における安定性を改良した電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

従来、光導電性物質を感光材料として利用する電子写真材料においてはセレン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カドミウムなどの無機系光導電性物質が主に用いられてきた。

しかしこれらは一般に毒性が強いものが多く廃棄する方法にも問題がある。

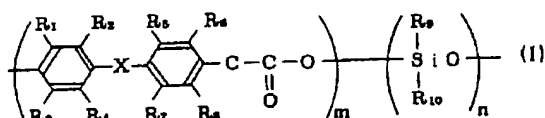
一方、有機光導電性化合物を使用する感光材料は無機系光導電性物質を使用する場合に比べ一般に毒性が弱く更に、透明性、可とう性、軽量性、表面平滑性、価格などの点において有利であることから最近、広く研究されてきている。その中で

も、電荷の発生機能と輸送機能を分離した複合型感光体は、従来有機光導電性化合物を使用した感光体の、大きな欠点であつた感度を大幅に向上させることができるため、近年、急速な進歩を遂げつつある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながらこれらの複合型感光体を例えば、カールソン法による電子写真装置に適用するなどして帯電露光を繰り返して使用すると、初期電位が低下する帯電疲労現象が発現し、得られる複写画像にかかりが生じ、かつ像のコントラストが著しく損なわれることが多い。また長時間露光すると初期電位が低下する光疲労現象が発現する欠点も有している。

このような欠点を解決する従来技術としては、(1)電荷発生層と電荷輸送層の間にシランカップリング剤を存在させる方法、(2)電荷発生層または、電荷輸送層にステリル系色素ベースあるいは、シアニン系色素ベースを含有させる方法、などが知られている。これらは、例えば、特開昭56-



(ただし、式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  及び  $R_8$  は、水素、ハロゲン又は低級アルキル基を示し、これらは同一でも異なつていてもよく、 $X$  は結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基又はシクロアルキレン基を示し、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は低級アルキル基を示し、これらは同一でも異なつていてもよく、 $m/(m+n)$  が  $0.2 \sim 0.8$  である)で表わされるシロキサノン・ビスフェノール系カーボネートがブロック共重合体を含有してなる電子写真感光体に関する。

以下に本発明で使用する材料について詳述する。

まず、電荷発生層に含まれる電荷を発生する有機顔料としては、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンズイミダゾール系、多環キノロン系、インジゴイド系、キナクリドン系、ベ

69583号公報、特開昭56-73193号公報、特開昭56-150095号公報、特開昭57-3568号公報、特開昭57-3569号公報、特開昭57-3570号公報、特開昭57-3571号公報、特開昭57-82235号公報などに開示されている。しかしながら、これらの方法は、帯電疲労および光疲労は大幅に改善できるが、感度が若干低下するという欠点を有している。本発明は、このような問題点を解決するものであり、感度を低下させることなく、帯電疲労、光疲労を大幅に改善し、しかも連続使用における安定性に優れた複合型電子写真感光体を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、導電層、電荷を発生する有機顔料を含有する電荷発生層、電荷保持・輸送の機能を有する電荷輸送層を有する電子写真感光体において、電荷発生層及び/又は電荷輸送層が結合剤として、一般式(I)

リレン系、メチン系及び $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\chi$ 型などの各種の結晶構造を有する無金属タイプや金属タイプのフタロシアニン系などの電荷を発生することが知られている顔料が使用できる。これらの顔料は、例えば、特開昭47-37453号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭53-44028号公報、特開昭54-17732号公報などに開示されている。特に、長波長(800nm付近)にまで感度を有する点で特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許公開第92255号公報などに開示されている $r$ 、 $r'$ 、 $v$ 及び $v'$ 型無金属フタロシアニンは好適である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する有機顔料はいずれも使用可能である。

電荷輸送層の主成分である電荷輸送性物質とし

ては高分子化合物のものではポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルビレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が、低分子化合物のものではフルオレノン、フルオレン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1,2,6)チオフェン-4-オン、3,7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-ブロムビレン、2-フェニルビレン、カルバゾール、3-フェニルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)-4-(p-ジエチルアミノフェニル)-5-(o-クロルフェニル)-1,3-オキサゾール、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、トリフェ

フェニル-1,1-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1-ブタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルカルボニル等がある。

電荷発生層中に、上記シロキサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体は、電荷発生層中の有機顔料に対して500重量%以下で使用されるのが好ましく、特に300重量%以下で使用されるのが好ましい。該共重合体(結合剤)が多すぎると電子写真特性が低下する。

電荷発生層中には結合剤として、上記共重合体以外に、他のものを結合剤全体に対して30重量%以下で併用してもよい。

他の結合剤としては、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネ

ールアミン、これらの誘導体等がある。

電荷発生層及び/又は電荷輸送層の結合剤として使用されるシロキサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体は、上記一般式(I)で表わされる。ここで、 $m/(m+n)$ は0.2~0.8であるが、この比が0.2未満では耐久性が低下し、0.8を越えると帯電疲労および光疲労の改善効果が低下する。一般式の末端基としては、水酸基、カルボキシ基等があり、また共重合体の重量平均分子量(液体クロマトグラフィーにおける標準ポリスチレン換算)が5000~100000が好ましい。

式中、Xがアルキレン基の時は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等があり、シクロアルキレン基としては、シクロヘキシレン基等がある。また、 $R_9$ 及び $R_{10}$ としては、メチル基、エチル基等がある。

一般式(I)でポリカーボネート部分の原料となるビスフェノールとしては、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジ

フェニル-1,1-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-1,1-ブタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルカルボニル等がある。樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等が挙げられる。また、熱及び/又は光によつて架橋する硬化型樹脂も使用できる。いずれにしても絶縁性で通常の状態では皮膜形成能を有する樹脂、並びに熱及び/又は光によつて硬化し皮膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。これらの結合剤を30重量%以上併用すると相溶性が悪くなり、また電子写真特性も低下する。

また、上記シロキサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体を電荷輸送層の結合剤として用いる場合は、電荷輸送性物質に対し50~500重量%の範囲で使用されるのが好ましく、特に75~350重量%の範囲で使用されるのが好ましい。該共重合体が電荷輸送性物質に対して、50重量%未満では、電荷輸送層の皮膜強度、ひいては複合二層型電子写真感光体の耐久性が劣る傾向があり、500重量%を越えると電子写真特性の感度が低下し、残留電位が増加する傾向がある。このとき電荷輸送層の結合剤として上記シロ

キサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体以外に前記の他の結合剤を結合剤全体に対して30重量%以下で併用できる。30重量%を越えて併用すると相溶性が悪くなり、また電子写真特性も低下する。

シロキサン-ビスフェノールカーボネートブロックポリマーは、電荷発生層及び電荷輸送層にそれらの結合剤として同時に用いることが可能であるが、どちらか一方の層の結合剤として用いるだけでも、本発明の効果は十分に得られる。この場合、もう一方の層には電子写真感光体に通常使用される前記した他の結合剤が使用できる。

本発明における電荷発生層および電荷輸送層には結合剤以外に、通常の電子写真感光体で使用される、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を含有されることができる。

可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート等が挙げられる。流動性付与剤としてはモダフロー（モンサントケミカル社製）、アクロナール4F（パスフ

20  $\mu\text{m}$  である。5  $\mu\text{m}$  未満では初期電位が低下し、50  $\mu\text{m}$  を越えると感度が低下する傾向にある。

電荷発生層を形成するには、電荷発生層の成分を蒸着したり、電荷を発生する有機顔料、シロキサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体または他の結合剤並びに必要に応じて各種添加剤を所定量配合し、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン、クロロホルム、などの溶剤に均一に溶解又は分散させたのち通常導電層上に塗布乾燥することにより行うことができる。

電荷輸送層を形成する場合には電荷輸送性物質、上記シロキサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体または他の結合剤並びに必要に応じて各種添加剤を所定量配合し、前記の溶剤に均一に溶解した塗液を前述の電荷発生層上に塗布乾燥することにより行うことができる。

本発明になる電子写真感光体は導電層のすぐ上に薄い接着層、バリア層を有していてもよく感光

社製）等がピンホール抑制剤としてはベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。電荷発生層中、可塑剤は前記有機顔料に対して5重量%以下、その他の添加剤は3重量%以下で使用されるのが好ましい。

また、電荷輸送層中においては、これらの添加剤は、電荷輸送性物質に対して5重量%以下で使用されるのが好ましい。

本発明において導電層とは導電処理した紙又は、プラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板等の導電体である。

本発明の電子写真感光体は導電層の上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成したものである。電荷発生層の厚さは好ましくは0.01～10  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.2～5  $\mu\text{m}$  である。0.01  $\mu\text{m}$  未満では電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10  $\mu\text{m}$  を越えると電子写真特性が低下する傾向にある。また電荷輸送層の厚さは好ましくは5～50  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは8～

体の表面に保護層を有していてもよい。

#### (実施例)

以下の例中に用いる各材料を次に列記する。

#### (1) 電荷を発生する有機顔料

フタロシアニン系； $\pi$ 型無金属フタロシアニン  
(H<sub>2</sub>PC)

#### (2) 電荷輸送性物質

オキサゾール誘導体：2-(p-ジメチルアミノフェニル)-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-(o-クロロフェニル)-1,3-オキサゾール  
(OXZ)

#### (3) 結合剤

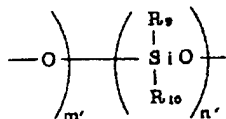
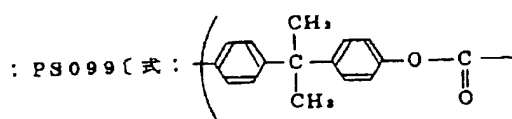
・ポリエステル樹脂：バイロン200  
(V-200)

[東洋紡績㈱]

・シリコンワニス：KR-255  
(KR255)

[信越化学工業㈱]

・シロキサン-ビスフェノールカーボネートブロック共重合体



$$m'/(m'+n') \text{ が } 0.50 \sim 0.55$$

重量平均分子量 20,000~25,000

PS099.5〔式〕: 上記と同じ、ただし、

$$m'/(m'+n') \text{ が } 0.40 \sim 0.45$$

重量平均分子量 20,000~25,000

(いずれもペトラーク・システムズ社

[Petrarch Systems Inc.] )

実施例 1~6 及び比較例 1~2

#### (a) 電荷発生層の形成

表 1 に示す有機顔料及び結合剤を所定量配合し、これにメチルエチルケトン(固型分が 3 重量多になるように加え、この混合液 80 g をボールミル(日本化学陶業製 3 寸ポットミル)を用いて 8 時

分の程度は、感光体を 1250 lux の白色光に 30 分間露光した直後の初期電位 ( $V_0'$ ) と露光前の初期電位 ( $V_0$ ) の比率 ( $V_0'/V_0$ ) で表わした。また、帯電疲労の程度は、 $V_0$  保持率で表わした。これは、帯電(負 5 kV 10 秒) - 暗所放置(5 秒) - 露光(10 lux 2 秒) - イレーズ(1 秒) を 300 回繰り返した前後の初期電位の比率 ( $V_0''/V_0$ ) である。

間混練した。この液をアブリケーターによりアルミニウム板(導電層)上に塗工し、90℃で 3 分間乾燥して厚さ 1 μm の電荷発生層を形成した。

#### (b) 電荷輸送層の形成

表 1 に示す電荷輸送性物質と結合剤を所定量配合し、これにメチルエチルケトン、ジクロルメタンなどの溶剤を固型分が 30 重量多になるように加え、完全溶解した。この溶液を前記の電荷発生層の上にアブリケーターにより塗工し、90℃で 20 分間乾燥して、厚さ 20 μm の電荷輸送層を形成した。

得られた感光体の電子写真特性を表 1 に示す。電子写真特性は、静電記録紙試験装置(川口電機製 SP-428)のダイナミック測定により得た。表中の初期電位 ( $V_0$ ) は、負 5 kV のコロナを 10 秒間放電したときの帯電電位を示し、暗減衰 ( $V_{30}/V_0$ ) はその後暗所において 30 秒間放置したときの電位減衰を示し、半減露光量 ( $E_{50}$ ) は、10 lux の白色光を照射し、電位 ( $V_{30}$ ) が半分になるまでに要した光量値を示している。光度

以下余白

表1 電子写真感光体の配合と電子写真特性

	電荷発生層 <sup>注1)</sup>				電荷輸送層 <sup>注1)</sup>				電子写真特性				
	有機顔料		結合剤		電荷輸送性物質		結合剤		初期電位 [V <sub>0</sub> (V)]	暗減衰 [V <sub>0</sub> ′/V <sub>0</sub> (%)]	半減感光量 [E <sub>50</sub> (lux·S)]	光疲労 [V <sub>0</sub> ′′/V <sub>0</sub> (%)]	V <sub>0</sub> 保持率 [V <sub>0</sub> ′′/V <sub>0</sub> (%)]
実施例1	r-H <sub>2</sub> PC	50	KR255	50	OXZ	333	PS099	66.7	910	71	1.8	95	90
2	"	"	"	"	"	50	"	50	980	68	1.4	90	82
3	"	"	"	"	"	333	PS 099.5	66.7	970	72	1.8	92	91
4	"	"	"	"	"	50	"	50	960	69	1.4	95	89
5	"	"	PS099	"	"	333	バイロン 200	66.7	980	73	1.7	72	81
6	"	"	"	"	"	50	"	50	840	69	1.5	65	77
比較例1	r-H <sub>2</sub> PC	50	KR255	50	OXZ	333	バイロン 200	66.7	960	70	1.8	45	65
2	"	"	"	"	"	50	"	50	820	65	1.5	25	45

注1) 数字は配合比を表わし単位は重量%である。

電荷発生層の厚み : 1 μm

電荷輸送層の厚み : 20 μm

まず、表1から電荷輸送層の結合剤にシロキサンビスフェノールカーボネートブロック共重合体を用いた効果をみると比較例1、2に比べて実施例1～4は、光疲労およびV<sub>0</sub>保持率が大幅に向上している。しかも感度も低下していない。また、電荷発生層の結合剤に、シロキサンビスフェノールカーボネートブロック共重合体を用いた場合にも、実施例5～6が示すごとく同様の効果がみられる。

(発明の効果)

本発明に係る電子写真感光体は、光疲労および連続使用における安定性が優れ、感度も良好である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

